

Rec'd PCT/PTO 19 DEC 2005¹⁵⁷**METHOD FOR MANUFACTURING SOLUBLE CARBON NANOTUBE**

Patent number: JP2004168570
Publication date: 2004-06-17
Inventor: AKASAKA TAKESHI; MAEDA MASARU; WAKAHARA KOJI; TOKUMOTO HIROSHI; MINAMI SHINJI; KAKO MASAHIRO
Applicant: JAPAN SCIENCE & TECH AGENCY; NAT INST OF ADV IND & TECHNOL
Classification:
- **international:** C01B31/02; C07C231/02; C07C233/11; D06M10/02; D06M13/325; D06M13/352; D06M13/418
- **european:**
Application number: JP20020333853 20021118
Priority number(s): JP20020333853 20021118

Report a data error here**Abstract of JP2004168570**

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an easy method for manufacturing a monolayer carbon nanotube solubilized with an organic solvent and having improved yield and purity. <P>SOLUTION: The method for manufacturing the soluble monolayer carbon nanotube includes steps of subjecting a monolayer carbon nanotube to ultrasonic treatment in a mixture solution at least of sulfuric acid and nitric acid and to ultrasonic treatment in a mixture solution of sulfuric acid and hydrogen peroxide, and then allowing the treated monolayer carbon nanotube to react with amine to modify with the amine in the presence of an organic amine and dehydrating agent in order to solubilize the carbon nanotube with a solvent. <P>COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168570

(P2004-168570A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 1 B 31/02

C O 1 B 31/02

I O 1 F

4 G 1 4 6

C O 7 C 231/02

C O 7 C 231/02

Z N M

4 H O O 6

C O 7 C 233/11

C O 7 C 233/11

4 L O 3 1

D O 6 M 10/02

D O 6 M 10/02

A

4 L O 3 3

D O 6 M 13/325

D O 6 M 13/325

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-333853 (P2002-333853)

(22) 出願日

平成14年11月18日 (2002.11.18)

(71) 出願人 503360115

独立行政法人 科学技術振興機構
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 上記1名の代理人 100110168

弁理士 宮本 晴視

(72) 発明者 赤阪 健

茨城県つくば市松代5-726-2

(72) 発明者 前田 優

東京都世田谷区北烏山7-21-21

(72) 発明者 若原 孝次

茨城県つくば市春日1-12-2-201
-105

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可溶性カーボンナノチューブの製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 収率、純度の改善された有機溶媒可溶化単層カーボンナノチューブの簡易な製造方法の提供。

【解決手段】 単層カーボンナノチューブを少なくとも硫酸-硝酸の混合溶液中での超音波処理および硫酸と過酸化水素の混合溶液中での超音波処理をした後、前記処理した単層カーボンナノチューブに有機アミンおよび脱水剤の存在下で前記アミンと反応させ前記アミンで修飾して溶媒に可溶化した単層カーボンナノチューブを製造する方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単層カーボンナノチューブを少なくとも硫酸-硝酸の混合溶液中での超音波処理および硫酸と過酸化水素の混合溶液中での超音波処理をした後、前記処理した単層カーボンナノチューブに有機アミンおよび脱水剤の存在下で前記アミンを反応させ前記アミンで修飾して溶媒に可溶化した単層カーボンナノチューブを製造する方法。

【請求項 2】

有機アミンが一級、二級アルキルアミン、一級芳香族アミンおよび二級芳香族アミンからなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の前記アミンで修飾して溶媒に可溶化した単層カーボンナノチューブを製造する方法。

10

【請求項 3】

脱水剤がジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-カルボニルジイミダゾール、3, 4, 5-トリフルオロベンゼンボロニックアシッドおよびビス(ビストリメチルシリルアミノ)スズからなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の前記アミンで修飾して溶媒に可溶化した単層カーボンナノチューブを製造する方法。

【請求項 4】

硫酸-硝酸の混合溶液中での超音波処理および硫酸と過酸化水素の混合溶液中での超音波処理の前に 350℃±20℃の温度、大気下での熱処理および室温における塩酸溶液中での超音波処理をすることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載のアミンで修飾して溶媒に可溶化した単層カーボンナノチューブを製造する方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブ（以下、SWCNTと表す場合もある。）を、化学修飾により溶媒に可溶性にしたカーボンナノチューブを温和な条件下で製造する方法に関する

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブは製法により、径や長さ、カイラリティ、層数、終端の形態等の違った多様な特性のものが得られる。特に、単層カーボンナノチューブにおいては、製造直後の単層カーボンナノチューブは先端に 5 員環を含む炭素骨格を有するために閉管状態となっており、またチューブの周りにカーボンナノ粒子やアモルファスカーボン等の炭素不純物が多数付着している。したがって、前記不純物の除去、開口処理、形態の違いとその形態の持つ特徴的な特性の把握、および多様な構造の中から選択した構造のものを特異的に、かつ安定的に量産できる技術の確立が、基本的な問題として重要である。

30

前記確立の後には、産業界および社会生活において有用性を持ったものとするために、確立された特定の構造形態のカーボンナノチューブの生産に裏付けられた材料の有用性を高める処理技術、すなわち、該カーボンナノチューブに機械的または化学的変形や修飾などにより新しい機能を付与する技術、の確立が必要になる。

40

そして、前記化学的変形や修飾等による改質処理は溶液中で行えることが、化学反応の容易性の観点から望まれるところであるから、カーボンナノチューブを溶媒に可溶化する技術の確立も重要であり、そのような研究もされている。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 8-12310 号公報（特に、請求の範囲、〔0003〕～〔0006〕、各実施例）

【非特許文献 1】

編者 田中 一義「カーボンナノチューブ」ナノデバイスへの挑戦、(株)化学同人、2001 年 1 月 30 日、p. 100-103

50

【0004】

前記特許文献1には、粗カーボン・ナノチューブを硫酸・硝酸混合溶液などで処理することにより開口、精製、官能基の導入などを緩和な条件で行う方法の発明が記載されている。また、前記非特許文献1には、カーボンナノチューブの末端の開口に最も広く用いられているものとして、酸処理と超音波処理を組み合わせた方法があり、該方法においては、超音波の周波数などの調整により、長さ分布の調整された開口したカーボン・ナノチューブが得られることが記載されている。更に、このようにして得られた開口したカーボン・ナノチューブの開口部へオクタデシルアミンを修飾することにより、ベンゼンなどの有機溶媒に可溶のSWCNTが合成されることが記載されている。しかしながら、前記修飾により可溶化したSWCNTの合成方法は、カルボン酸の酸塩化物への変換、さらにはアミド化の過程を経るという点で簡易な方法とは言い難い。

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、温和な条件下で、かつ高効率の脱水反応を進行させ、非常に高純度の有機溶媒可溶性のSWCNTを合成する方法を提供することである。

前記課題を解決するために、本発明者らは、開口処理したSWCNTを簡易に溶媒可溶性に修飾する手段を検討する中で、有機アミン、特に有機溶媒に親和性の基を有するアミン類を、脱水剤の存在下で前記開口処理したSWCNTと反応させ修飾処理することにより、より容易に溶媒可溶性にすることが出来ることを見出し、前記課題を解決することが出来た。

20

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、単層カーボンナノチューブを少なくとも硫酸・硝酸の混合溶液中での超音波処理および硫酸と過酸化水素の混合溶液中での超音波処理をした後、前記処理した単層カーボンナノチューブに有機アミンおよび脱水剤の存在下で前記アミンと反応させ前記アミンで修飾して溶媒に可溶化した単層カーボンナノチューブを製造する方法である。好ましくは、前記有機アミンが一級、二級アルキルアミン、一級芳香族アミンおよび二級芳香族アミンからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記前記アミンで修飾して溶媒に可溶化した単層カーボンナノチューブを製造する方法であり、より好ましくは、脱水剤がジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-カルボニルジイミダゾール、3, 4, 5-トリフルオロベンゼンボロニックアシッドおよびビス(ビストリメチルシリルアミノ)スズからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記各アミンで修飾して溶媒に可溶化した単層カーボンナノチューブを製造する方法である。また、使用するSWCNTがアーク放電法で製造された物の場合、硫酸・硝酸の混合溶液中での超音波処理および硫酸と過酸化水素の混合溶液中での超音波処理の前に350℃±20℃の温度、大気下での熱処理および室温における塩酸溶液中での超音波処理をすることを特徴とする前記各アミンで修飾して溶媒に可溶化した単層カーボンナノチューブを製造する方法である。

30

【0007】

【本発明の実施の態様】

本発明をより詳細に説明する。

A. 従来技術では、SWCNT上のカルボキシル基とアミン類との脱水プロセスは熱反応により実施していたので、収率が低い、純度が低いなどの問題点があった。そこで本発明においては、前記脱水プロセスを有機脱水剤の存在下で実施する方法を開発し、前記不都合を改善したものである。

40

B. 前記脱水剤としては、SWCNT上のカルボキシル基とアミン類との脱水プロセス(アミド脱水縮合)に選択的、かつ効率で機能するものであれば充分であるが、ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-カルボニルジイミダゾール、3, 4, 5-トリフルオロベンゼンボロニックアシッドおよびビス(ビストリメチルシリルアミノ)スズを好ましいものとして、また、ジシクロヘキシルカルボジイミドを特に好ましいものとして挙げる

50

ことができる。

C. 前記SWCNT上のカルボキシル基とアミン類との脱水プロセスは、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフランなどの溶媒を用いるのが好ましい。

D. 前記SWCNT上のカルボキシル基とアミン類との脱水プロセスは、 $120^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ において、少なくとも60時間行うことにより、SWCNT上のカルボキシル基がアミド化された。重量基準の75%の収率で得られた。

E. SWCNTの開口処理は前記文献に記載の方法を採用することが出来る。

【0008】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。 10

得られた溶媒可溶性のカーボンナノチューブの紫外(UV)・可視(VL)・近赤外(NIR)吸収スペクトルは、島津製作所製のUV-3150型吸収スペクトル測定装置を用いて測定した。また、AFMイメージはビーコインストルメント社製のナノスコープII型原子間力顕微鏡およびSEMイメージは日立製作所製のS-4300型走査型電子顕微鏡を用いて測定した。

【0009】

実施例1

アーク放電法で製造の単層カーボンナノチューブ(Carbolex社製の単層カーボンナノチューブ、AP-SWCNT)150mgを18時間 350°C で熱処理し、塩酸(100mL/36%)に室温で超音波分散した。硫酸(5mL/97%)と硝酸(18mL/70%)の混合溶液、硫酸(48mL/97%)と過酸化水素(12mL/30%)の混合溶液中、室温にて超音波処理した。さらにSWNT9.5mgをジメチルホルムアミド(20mL)中に分散し、オクタデシルアミン(1g)とジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)(0.5g)を加え、 120°C で60時間反応し、可溶性単層カーボンナノチューブを合成した。 20

収率75%、生成化合物の純度97%。

【0010】

実施例2

レーザーアブレーション法で製造の単層カーボンナノチューブ(Tube@Rice社製精製SWCNT)100mgを硫酸(120mL/97%)と硝酸(40mL/70%)の混合溶液中、 $\sim 40^{\circ}\text{C}$ にて超音波処理した後、硫酸(120mL/97%)と過酸化水素(30mL/30%)の混合溶液中攪拌した。さらにSWNT29.2mgをジメチルホルムアミド(60mL)中に分散し、オクタデシルアミン(1g)とジシクロヘキシルカルボジイミド(0.5g)を混合し、 120°C で60時間反応し、可溶性単層カーボンナノチューブを合成した。 30

【0011】

実施例3、実施例1、および2で得られた可溶性SWCNTの特性；可視近赤外(VL-NIR)吸収スペクトル。

可溶化した単層カーボンナノチューブをジクロロメタン、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)中で超音波処理し、過剰のオクタデシルアミン(ODA)とジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を濾別した。可溶化単層カーボンナノチューブをTHFに溶解し、可視近赤外(VL-NIR)吸収スペクトルの測定を行測定を行い、可溶性SWCNTの生成が確認され。その結果を図1に示す。 40

【0012】

実施例4、実施例1、および2で得られた可溶性SWCNTのラマンスペクトル

可溶化した単層カーボンナノチューブをジクロロメタン、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)中で超音波し、過剰のオクタデシルアミン(ODA)とジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を濾別した。可溶性単層カーボンナノチューブの薄膜をメンブランフィルター上に作成し、ラマンスペクトルを測定を行い、可溶性SWCNTの生成が確認 50

された。測定結果を図 2 に示す。

【0013】

実施例 5、実施例 1、および 2 で得られた可溶性 SWCNT の原子間力顕微鏡像
可溶化した単層カーボンナノチューブをジクロロメタン、トルエン、テトラヒドロフラン
(THF) 中で超音波し、過剰のオクタデシルアミン (ODA) とジシクロヘキシルカル
ボジイミド (DCC) を濾別した。THF に溶解した可溶性単層カーボンナノチューブを
マイカ基盤上に展開し、原子間力顕微鏡で AFM イメージ図の測定を行い、高純
度 SWCNT の生成が確認された。結果を図 3 に示す。

【0014】

実施例 5、実施例 1、および 2 で得られた可溶性 SWCNT の走査型電子顕微鏡像
可溶化した単層カーボンナノチューブをジクロロメタン、トルエン、テトラヒドロフラン
(THF) 中で超音波し、過剰のオクタデシルアミン (ODA) とジシクロヘキシルカル
ボジイミド (DCC) を濾別した。THF に溶解した可溶性単層カーボンナノチューブを
マイカ基盤上に展開し、走査型電子顕微鏡で SEM イメージ図の測定を行い、高純度 SW
CNT の生成が確認された。その結果を図 4 に示す。

10

【0015】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の、SWCNT 上のカルボキシル基とアミン類との脱水プロセ
スに、脱水剤を用いるという構成により、SWCNT を溶媒可溶化修飾して得られる化合
物の収率および純度が向上するという優れた効果がもたらされる。

20

【図面の簡単な説明】

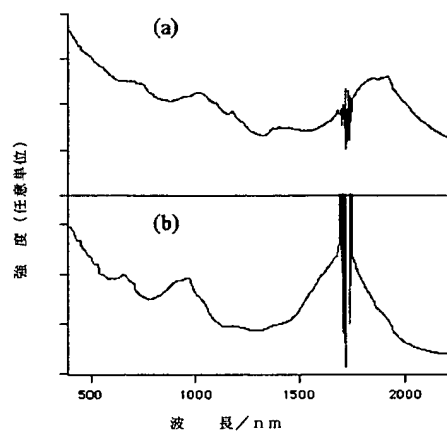
【図 1】実施例 1、2 の溶媒可溶化 SWCNT の可視近赤外 (V L - N I R) 吸収スペク
トル、(a) は実施例 1、(b) は実施例 2

【図 2】実施例 1、2 の溶媒可溶化 SWCNT のラマンスペクトル、(a) は実施例 1、
(b) は実施例 2

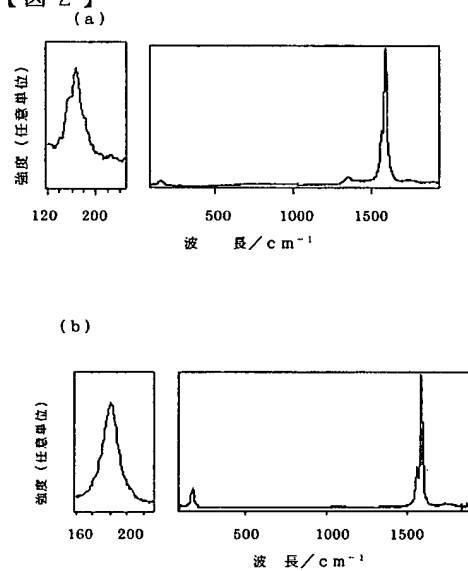
【図 3】実施例 1、2 の溶媒可溶化 SWCNT の AFM イメージ、(a) は実施例 1、(b) は実施例 2

【図 4】実施例 1、2 の溶媒可溶化 SWCNT の SEM イメージ、(a) は実施例 1、(b) は実施例 2

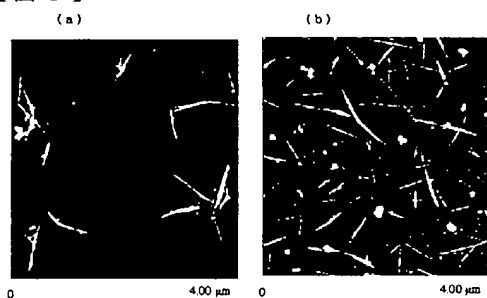
【図 1】



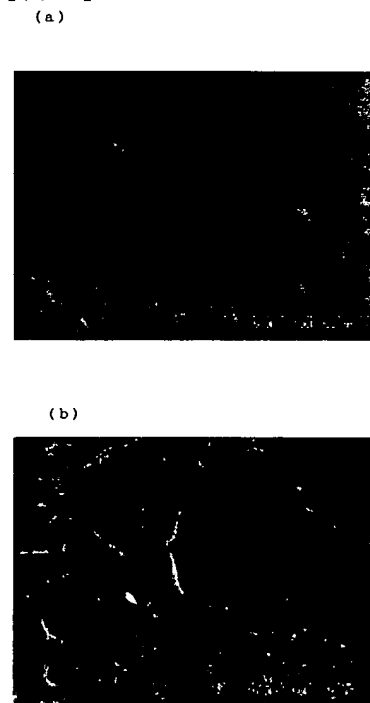
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

D 0 6 M 13/352

D 0 6 M 13/352

D 0 6 M 13/418

D 0 6 M 13/418

(72)発明者 徳本 洋志

茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 南 信次

茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 加固 昌寛

東京都府中市天神町 3-9-1

F ターム(参考) 4G146 AA29 BA04 BA15 BC47

4H006 AA02 AC46 AC53 BA95 BC10 BD70 BE02 BE03 BE32 BJ50

BV53

4L031 AA27 CB02 DA00

4L033 AA09 AB02 AB09 AC15 BA45 BA89 BA92 BA95